

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 892.751

N° 1.319.535

Classification internationale :

C 22 c



Alliages de zinc améliorés.

Société dite : HYDROMETALS, INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 29 mars 1962, à 16<sup>h</sup> 7<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 21 janvier 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 9 de 1963.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 mars 1961, sous le n° 99.371, aux noms de MM. Kenneth R. CRUBE et Dean N. WILLIAMS.)

La présente invention se rapporte à des alliages de zinc qui sont des alliages durcis en solution contenant deux ou plusieurs éléments alliés dont l'un au moins a une grande solubilité et un autre au moins une faible solubilité mais un point de fusion élevé. Plus particulièrement, l'invention concerne des alliages Zn-Cu-Ti à faible teneur en titane ainsi que des alliages ayant la même base que ces alliages Zn-Cu-Ti mais dans lesquels le cuivre et le titane sont remplacés en totalité ou en partie par d'autres métaux.

On cherche à obtenir des alliages qui possèdent des propriétés de fluage améliorées par rapport à celles des alliages de zinc disponibles dans le commerce et qui aient l'avantage d'être économiques, faciles à mouler et à façonner par rapport aux alliages Zn-Cu-Ti à forte teneur en titane. Des alliages de ce dernier type sont décrits dans le brevet américain n° 2.472.402 en date du 17 juin 1948.

La présente invention a donc pour objet des alliages de zinc durcis en solution qui possèdent une bonne résistance à la traction et des caractéristiques de fluage très satisfaisantes et de préférence qui ont de bonnes propriétés de flexion, peuvent être mis en forme et sont relativement faciles à couler. Les alliages préférés de l'invention sont relativement exempts de grandes quantités de phases constituées par des combinaisons qui diminuent l'attitude au formage et peuvent être fabriqués dans un domaine étendu de température. En outre, ils présentent des caractéristiques de dilatation thermique très améliorées.

La présente invention fournit donc des alliages de zinc durcis à l'état de solution, contenant au moins un métal allié à haute solubilité et au moins un métal allié à faible solubilité et de point de fusion élevé.

Plus particulièrement, la présente invention fournit des alliages zinc-cuivre-titane contenant

moins de 0,1 % de titane ainsi que des alliages dérivés de ceux-ci dans lesquels le cuivre ou le titane sont remplacés, en partie ou en totalité, par des métaux appropriés tels qu'indiqués ci-dessous d'une façon plus détaillée.

En ce qui concerne tout d'abord les alliages Zn-Cu-Ti, la demanderesse a trouvé qu'on pouvait obtenir les propriétés voulues dans les domaines de compositions suivants :

Cu : 0,001 à 1,5 %;

Ti : 0,001 à 0,1 %;

Zn : complément à 100 %.

Les propriétés mécaniques de ces alliages ont été déterminées par des essais de traction et de fluage et sont données dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

(Voir tableaux I et II page 2)

Le recuit mentionné dans les tableaux 1 et 2 est effectué à 250 °C pendant une heure. Les alliages du commerce (zinc non allié et alliage binaire Zn-1 % Cu) ne peuvent pas être recuits sans un grossissement du grain excessif, aussi sont-ils mentionnés dans les tableaux 1 et 2 à l'état laminé à chaud.

Les alliages de l'invention sont essayés à l'état recuit puisque le grossissement du grain n'est pas un problème pour ces alliages. Il ressort du tableau 1 que les caractéristiques de traction des alliages selon l'invention sont en général reliées à la teneur en cuivre, tandis que les caractéristiques de fluage, mentionnées dans le tableau 2, sont principalement fonction de la quantité de titane se trouvant dans l'alliage.

La résistance au fluage donnée dans le tableau 2 est mesurée à une méthode de barreau en porte-à-faux. Ce procédé donne des valeurs plutôt comparatives que techniques. Dans ce procédé, une éprouvette ayant approximativement 2,5 cm de largeur et 17,8 cm de longueur est serrée dans une pince à l'une de ses extrémités, tandis qu'un poids lui est appliqué à l'extrémité libre, ce poids étant calculé

[1.319.535]

— 2 —

TABLEAU I

*Propriétés mécaniques des alliages zinc-cuivre-titane : essai de traction*

| Composition    |       | État<br>de l'éprouvette | Direction longitudinale |                          | Direction transversale |                          |
|----------------|-------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| Cu             | Ti    |                         | Charge<br>de rupture    | Allongement<br>pour 5 cm | Charge<br>de rupture   | Allongement<br>pour 5 cm |
| %              | %     |                         | kg cm <sup>2</sup>      | %                        | kg cm <sup>2</sup>     | %                        |
| Zinc non allié |       | Laminé                  | 1 125                   | 50                       | 1 378                  | 40                       |
| 1,00           | —     | Idem                    | 2 439                   | 31                       | 3 276                  | 15                       |
| 0,60           | 0,03  | Recuit                  | 1 729                   | 28                       | 1 982                  | 18                       |
| 1,00           | 0,03  | Idem                    | 2 003                   | 28                       | 2 580                  | 14                       |
| 0,52           | 0,035 | Idem                    | 1 574                   | 49                       | 1 982                  | 28                       |
| 0,52           | 0,043 | Idem                    | 1 574                   | 46                       | 2 017                  | 31                       |
| 0,30           | 0,06  | Idem                    | 2 094                   | 22                       | 2 643                  | 11                       |
| 0,60           | 0,06  | Idem                    | 2 066                   | 21                       | 2 685                  | 7                        |
| 1,00           | 0,06  | Idem                    | 2 059                   | 30                       | 2 622                  | 13                       |
| 0,96           | 0,07  | Idem                    | 1 420                   | 59                       | 2 137                  | 30                       |
| 1,02           | 0,07  | Idem                    | 2 467                   | 54                       | 3 030                  | 28                       |
| 0,40           | 0,08  | Idem                    | 1 441                   | 36                       | 2 250                  | 10                       |
| 0,51           | 0,08  | Idem                    | 1 511                   | 40                       | 2 081                  | 22                       |
| 0,65           | 0,09  | Idem                    | 1 799                   | 23                       | 2 264                  | 20                       |
| 0,54           | 0,094 | Idem                    | 1 835                   | 30                       | 2 341                  | 18                       |

TABLEAU II

*Caractéristiques de fluage des alliages zinc-cuivre-titane  
(méthode du barreau en porte à faux, tension 700 kg/cm<sup>2</sup>)*

| Composition |       | État<br>de l'éprouvette | Direction longitudinale                     |           |            |
|-------------|-------|-------------------------|---|-----------|------------|
| Cu          | Ti    |                         | Déformation totale au bout du temps indiqué |           |            |
| %           | %     |                         | 1 heure                                     | 10 heures | 100 heures |
| Non allié   |       | Laminé                  | —   | 7,6       | —          |
| 1,00        | —     | Idem                    | 1,00  | 0,22      | 5,28       |
| 0,60        | 0,03  | Recuit                  | 0,20  | 0,35      | 0,76       |
| 1,00        | 0,03  | Idem                    | 0,35  | 0,61      | 1,24       |
| 0,52        | 0,035 | Idem                    | 0,66  | 1,14      | 2,59       |
| 0,52        | 0,043 | Idem                    | 0,76  | 1,22      | 2,41       |
| 0,30        | 0,06  | Idem                    | 0,23  | 0,46      | 0,74       |
| 0,60        | 0,06  | Idem                    | 0,20  | 0,35      | 0,58       |
| 1,00        | 0,06  | Idem                    | 0,33  | 0,56      | 0,96       |
| 0,96        | 0,07  | Idem                    | 0,66  | 1,22      | 1,60       |
| 1,02        | 0,07  | Idem                    | 0,25  | 0,71      | 0,84       |
| 0,40        | 0,08  | Idem                    | 0,35  | 0,46      | 0,66       |
| 0,51        | 0,08  | Idem                    | 0,23  | 0,35      | 0,61       |
| 0,65        | 0,09  | Idem                    | 0,12  | 0,23      | 0,40       |
| 0,54        | 0,094 | Idem                    | 0,12  | 0,23      | 0,46       |

pour produire la tension de fibre désirée, en supposant des conditions élastiques.

On mesure périodiquement la déformation, c'est-à-dire le déplacement en centimètres à l'extrémité

libre, et on trace les courbes de la déformation en fonction du temps. Les résultats de cet essai correspondent à ceux de l'essai de fluage sous tension classique et par conséquent cet essai fournit une

méthode rapide pour comparer les comportements au fluage des matériaux.

Les alliages Zn-Cu-Ti fondamentaux décrits ci-dessus peuvent être modifiés en d'autres alliages ayant les propriétés et caractéristiques des alliages selon l'invention. Ceci peut être réalisé en remplaçant, en totalité ou en partie, le cuivre par un élément allié donnant une solution solide et choisi parmi les métaux suivants :

Al : 0,001-1,00 %;  
 In : 0,001-0,25 %;  
 Ni : 0,001-0,10 %;  
 Li : 0,001-0,25 %;  
 Mg : 0,001-0,25 %;  
 Mn : 0,001-0,50 %;  
 Cd : 0,001-2,00 %;  
 Métaux des terres rares : 0,001-1,00 %;  
 Ag : 0,001-8,00 %.

Une autre manière de modifier les alliages Zn-Cu-Ti fondamentaux de l'invention, tout en leur conservant leurs caractéristiques, consiste à remplacer la totalité ou une partie du titane par des éléments alliés à faible solubilité et point de fusion élevé, choisis parmi les métaux suivants :

Zr : 0,001-0,24 %;  
 Cr : 0,001-0,25 %;  
 Mo : 0,001-0,20 %;  
 Hf : 0,001-0,30 %;  
 Ta : 0,001-0,20 %;  
 V : 0,001-0,40 %;  
 Nb : 0,001-0,20 %;  
 Re : 0,001-0,50 %;  
 W : 0,001-0,20 %.

La quantité d'éléments alliés à faible solubilité que l'on ajoute dépasse en général légèrement la limite de solubilité de façon à favoriser la formation d'une petite quantité d'une combinaison composée, la phase de cette combinaison ayant pour effet d'affiner le grain.

Il va de soi que l'on peut utiliser à la fois plus d'un métal choisi parmi ceux donnant des solutions solides pour remplacer le cuivre, de même que l'on peut utiliser à la fois plus d'un métal ayant une faible solubilité et un point de fusion élevé pour remplacer le titane dans les alliages fondamentaux Zn-Cu-Ti selon l'invention. De même, il est bien entendu que l'invention comprend les alliages obtenus en remplaçant à la fois le cuivre et le titane des alliages fondamentaux Zn-Cu-Ti par des métaux appropriés.

Bien que la présente invention ne soit aucunement limitée à un quelconque mécanisme particulier, on pense que les propriétés caractéristiques améliorées des alliages selon l'invention résultent de deux mécanismes généraux. Tout d'abord, de petites additions de titane, ou des métaux pouvant remplacer le titane énumérés, dans une solution ont tendance à se ségréger en des emplacements

préférentiels de l'alliage où ils empêchent les mouvements de dislocations et contribuent dans une grande mesure à améliorer la résistance au fluage qui caractérise les alliages de l'invention. En second lieu, l'amélioration des caractéristiques de traction peut être attribuée aux plus fortes teneurs en cuivre des présents alliages par rapport aux alliages du commerce antérieurs et aux éléments de remplacement du cuivre mentionnés plus haut.

De plus, on pense que les excellentes caractéristiques de fluage résultent du fait que les alliages de l'invention sont capables de dissoudre les éléments d'addition et de réaliser une solubilité vraie ainsi que du fait que ces alliages peuvent être recuits sans qu'il en résulte un grossissement du grain excessif. En raison de leur finesse de grain, les présents alliages ont l'avantage de présenter des caractéristiques de flexion satisfaisantes. L'aptitude au recuit des alliages est due à la présence d'une petite quantité d'une phase d'un composé formée par un léger excès de l'élément allié à faible solubilité qui empêche le grossissement du grain. Toutefois, des quantités importantes de phases de composés sont nuisibles à l'aptitude au formage, aussi les évite-t-on conformément à l'invention.

On pense que la présence de cuivre accroît la solubilité du titane dans le zinc et que, par conséquent de fortes teneurs en cuivre améliorent les propriétés parce qu'elles permettent une plus grande solubilité du titane. La présence simultanée de cuivre et de titane en solution améliore les propriétés de dilatation thermique.

Les alliages de l'invention peuvent être préparés selon les techniques d'alliage du zinc classiques. Ces alliages sont utilisables dans de nombreuses applications. Par exemple, sous forme de feuilles, on peut les utiliser dans le bâtiment comme matériaux de toiture et de couverture et pour des gouttières. Ils peuvent être également utilisés pour des fils de tamis et pour des douilles.

#### RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

1° A titre de produits industriels nouveaux, des alliages de zinc durcis à l'état de solution contenant au moins un élément métallique allié à haute solubilité et au moins un élément métallique allié à faible solubilité et point de fusion élevé;

2° Des variétés des produits spécifiés sous 1° présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Lesdits alliages comprennent essentiellement de 0,001 % environ à 1,5 % environ de cuivre, de 0,001 % environ à 0,1 % environ de titane et le complément à 100 % de zinc;

b. Le cuivre est remplacé par un ou plusieurs métaux donnant des solutions solides et choisis

[1.319.535]

— 4 —

parmi l'aluminium dans une proportion de 0,001 à 1,00 %, l'indium dans une proportion de 0,001 à 0,25 %, le nickel dans une proportion de 0,001 à 0,10 %, le lithium dans une proportion de 0,001 à 0,01 à 0,25 %, le magnésium dans une proportion de 0,001 à 0,25 %, le manganèse dans une proportion de 0,001 à 0,50 %, le cadmium dans une proportion de 0,001 à 2,00 %, un métal de la série des terres rares dans une proportion de 0,001 à 1,00 % et l'argent dans une proportion de 0,001 à 8,00 %;

c. Le titane est remplacé par un ou plusieurs métaux à faible solubilité et point de fusion élevé et choisi parmi le zirconium dans une proportion

de 0,001 à 0,24 %, le chrome dans une proportion de 0,001 à 0,25 %, le molybdène dans une proportion de 0,001 à 0,20 %, le hafnium dans une proportion de 0,001 à 0,30 %, le tantale dans une proportion de 0,001 à 0,20 %, le vanadium dans une proportion de 0,001 à 0,40 %, le niobium dans une proportion de 0,001 à 0,20 %, le rhénium dans une proportion de 0,001 à 0,50 % et le tungstène dans une proportion de 0,001 à 0,25 %.

Société dite : HYDROMETALS, INC.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENCAUD jeune)

---

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15').